КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИТИЕНОСНЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАССОЛОВ

Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.А. Кураков, Л.А. Серикова, Е.П. Гущина

ЗАО "ЭКОСТАР-НАУТЕХ". г. Новосибирск
E-mail: kotsu@mail.nsk.ru

Разработаны новые технологии для получения литиевых соединений, брома и бромпродуктов, оксида магния, вяжущих материалов и буровых растворов, а также йода и карбоната стронция из природных высокоминерализованных рассолов и солевых растворов.

Для России наиболее перспективными источниками лития являются высокоминерализованные рассолы Сибирской платформы, содержащие промышленные концентрации, как лития, так и брома, магния и других компонентов. Сибирские рассолы характеризуются следующим средним составом, г/л: LiCl – 2,5; $MgCl_2$ – 115; $CaCl_2$ – 362; NaCl – 6,1; KCl – 8,1; Br – 9,5; Σ= 503. Рассолы такого типа в мировой практике не используются из-за сложности их состава и, прежде всего, высокого отношения концентраций щёлочноземельных металлов и магния к концентрации лития: $R=C_{(щ.з.м+Mg)}:C_{Li}$=200...400. Рассолы, промышленно перерабатываемые в США и Чили, имеют этот показатель на уровне 2...15. Для решения проблемы использования Сибирских рассолов впервые созданы технологии и аппаратура для селективного извлечения лития, что позволяет получить после десорбции лития с сорбента растворы хлорида лития с примесями Mg, Ca ($R\leq8$) и осуществлять их переработку на соединения лития: хлорид, гидроксид, карбонат, бромид, фторид [1, 2]. Схема их получения приводится на рис. 1.

Наряду с широкими возможностями получения литиевых продуктов из рассолов Сибирской платформы их себестоимость может быть существенно снижена за счёт комплексного использования указанного сырья с извлечением брома, магния, кальция и других ценных компонентов.

Получение брома и бромпродуктов из высокоминерализованных рассолов

Из числа известных и промышленно освоенных технологий получения брома наиболее применима к рассолам хлоридного кальциево-магниевого типа, распространённых на территории Сибирской платформы и содержащих до 11 кг/м^3 брома, является технология, основанная на отгонке элементарного брома водяным паром после окисления бромид-иона хлором [3]. Однако необходимость транспортировки и хранения больших объёмов жидкого хлора, требующегося для реализации технологии, делают такое производство экологически опасным.

Для улучшения экологических показателей данной технологии целесообразно проводить процесс окисления бромид-ионов в рассоле анодным хлором, получаемым из того же рассола непосредственно на месторождении.

Известны технологические решения электрохимического окисления бромид-иона в кислых бромсодержащих рассолах, осуществляемых в ячейке специальной конструкции, с разделением анодной и катодной камер катионообменной мембраной [4].

Однако предлагаемое решение неосуществимо при электролизе высокоминерализованных рассолов, обогащённых кальцием и магнием, из-за образования на катоде малорастворимых осадков $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ и зарастания катода и мембран.

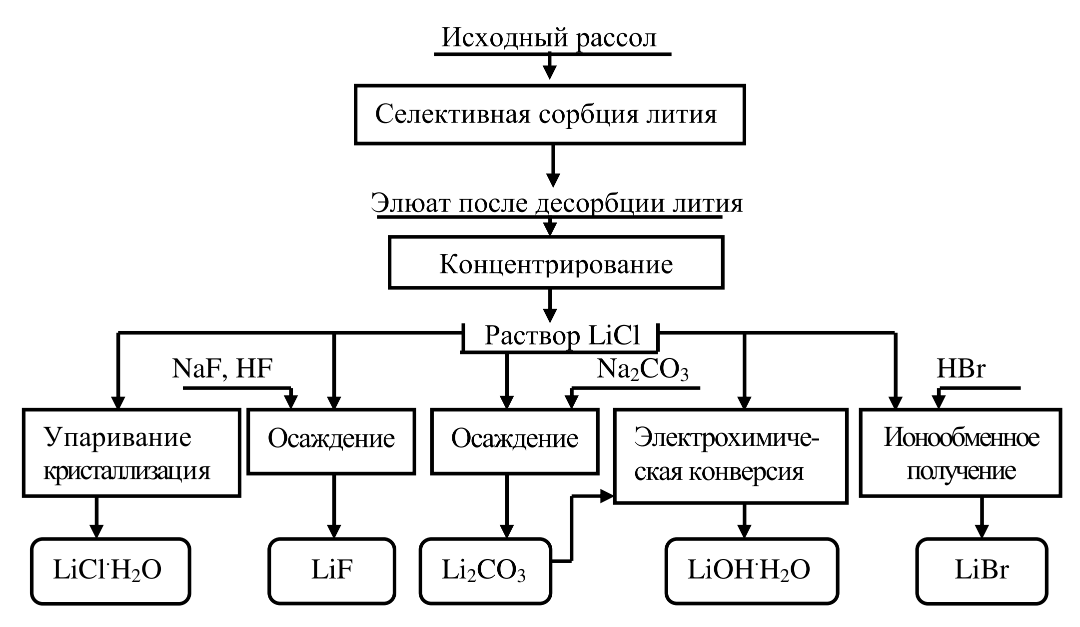


Рис. 1. *Схема получения литиевых продуктов из высокоминерализованных рассолов*

Предлагается решение по получению активного хлора в двухкамерных электролизёрах с камерами, разделёнными анионообменной мембраной [5]. Циркуляция соляной кислоты в анодной камере электролизёра позволяет поддерживать pH анолита в пределах 1...2 и тем самым исключить осадкообразование на катоде. При этом высокие степени окисления бромид-ионов могут быть получены только при значительном избытке хлора. Избыточный хлор предлагается использовать для окисления бромид-ионов в дополнительных порциях свежего рассола. На основании выполненных исследований предложен способ и установка для получения брома из высокоминерализованных рассолов [5] с обработкой в электролизёре только части исходного рассола, а избыток хлора улавливать в абсорбере, куда поступает свежий рассол и анодный газ, содержащий бром и избыточный хлор.

Однако более технологичным решением данной проблемы явилось использование бездиафрагменного электролизёра. В этом случае в присутствии избытка хлора, выделяющегося на аноде, при интенсивном перемешивании в системе возможно образование более растворимых, чем гидроксиды Ca и Mg, гипохлоритов кальция и магния [6]. В соответствии с изотермой растворимости в системе $Ca(ClO)_2$–$Ca(OH)_2$–$CaCl_2$–H_2O при 25 и 50 °С растворимость гипохлорита кальция достигает 250 г/л, в то время как растворимость $Ca(OH)_2$ не превышает 0,5 г/л [7].

Образование кислородсодержащих соединений хлора и брома (гипохлоритов, гипобромитов, хлоратов и броматов) при избытке элементарных галогенов – Cl_2 и Br_2, осуществляется в результате комплекса реакций. Основными из них являются гидролиз свободных галогенов:

$$Br_2+H_2O \leftrightarrows H^++Br^-+HBrO \quad (1)$$

$$Cl_2+H_2O \leftrightarrows H^++Cl^-+HClO \quad (2)$$

Накопление ионов ClO^- и BrO^- по реакциям (1) и (2) приводит к образованию соответствующих хлорат- и бромат-ионов в результате реакций:

$$HBrO+2BrO^- \rightarrow BrO_3^- + 2Br^- + H^+ \quad (3)$$

$$HClO+2ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- + H^+ \quad (4)$$

Их образование происходит также в результате электродных процессов, сопровождающихся разрядом ионов ClO^- (BrO^-) до ClO_3^- (BrO_3^-) [6].

Образующиеся в бездиафрагменном электролизёре гипохлориты, гипобромиты Ca и Mg, вероятно, и объясняют факт отсутствия осадков на поверхности электродов. Избыток хлора в системе, как и в описанном выше способе [5], улавливается путём поглощения его свежими порциями рассола в абсорбере. На рис. 2 показана технологическая схема получения брома с использованием анодного хлора для окисления бромид-ионов.

При комплексной переработке высокоминерализованных рассолов упрощается процесс производства бромида лития, для получения которого можно использовать жидкий бром и элюаты селективной сорбции лития из рассолов [8]. В качестве бромирующего агента целесообразно применять либо бромную воду, для десорбции из неё паров брома, улавливаемых раствором LiOH или пульпой Li_2CO_3 [9], либо жидкий бром, из которого в присутствии восстановителя можно получать бромистоводородную кислоту [3, 10]. Последнюю, в свою очередь, используют для десорбции лития с катионита насыщенного литием при пропускании через него элюатов. Второй способ является более простым, т.к. не требует затрат энергии на конверсию LiCl в LiOH или осаждения Li_2CO_3 из элюатов.

Другим направлением использования брома в рамках комплексной схемы является получение броморганических соединений. Из производных парафинового ряда углеводородов могут быть получены различные бромметаны – метилбромид,

бромоформ, тетрабромметан. Из производных ароматических углеводородов могут производиться антипирены: декабромдифенилоксид, гексабромциклододекан, дибромбутендиол, тетрабромдифенилолпропан, тетраброманилин и др., используемые в качестве добавок, придающих огнестойкость полимерам и пластмассам [11].

Наконец, в рамках комплексной технологии может быть получен реагент для извлечения золота из бедных руд и эфелей [11]. Впервые предлагается для извлечения золота проводить предварительную обработку бедных руд, природным рассолом (pH~2), а после хлоридной пропитки осуществлять обработку окислителями, в качестве которых целесообразно использовать рассол после электрохимического окисления галогенид-ионов и содержащий Cl_2 и Br_2 в растворённом состоянии. Для этих целей можно использовать также раствор гипохлорита кальция, полученного из хлорида кальция [12].

Гипохлорит кальция можно получить также из местного известняка методом хлорирования известкового молока:

$$2Ca(OH)_2+2Cl_2=Ca(ClO)_2+CaCl_2+2H_2O \quad (5)$$

Процесс осуществляется в бездиафрагменном электролизёре при плотности тока 11...17 А/дм^2 и pH 2,3...12. Полученные растворы представляют собой смесь хлорида и гипохлорита кальция с содержанием активного хлора до 100 г/л [13].

Получение $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и оксида магния из высокоминерализованных рассолов

По предлагаемой технологии можно организовать совместное получение солей магния и кальция в виде магнезии углекислой (или оксида магния) и шестиводного хлорида кальция [14].

Для получения $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ подземный рассол, пересыщенный по $CaCl_2$, охлаждают до температуры ниже, чем температура рассола в пласте (25...40 °С). При этом осуществляется самопроизвольная кристаллизация шестиводного кристаллогидрата хлорида кальция, глубина осаждения которого зависит от температуры охлаждаемого рассола (рис. 3).

Для лучшего осаждения магния из высокоминерализованного рассола с применением известкового молока требуется его разбавление. Т.к. после извлечения брома и лития концентрация солей снижается примерно в 1,5 раза, то такой рассол используется без дополнительного разбавления. Для ускорения коагуляции осадка $Mg(OH)_2$ использовали оборотную затравку гидроксида магния и коагулянт – полиакриламид. Лучшие результаты осаждения $Mg(OH)_2$ получены при наличии $CaCO_3$ в затравке (остатка необожженного известняка). Промытый осадок $Mg(OH)_2$ использовали для получения магнезии углекислой. С этой целью осадок репульпировали в воде и проводили карбонизацию пульпы для перевода $Mg(OH)_2$ в растворимый бикарбонат магния – $Mg(HCO_3)_2$ с последующим его разложением при нагревании раствора:

$$Mg(OH)_2+2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \quad (6)$$

$$4Mg(HCO_3)_2 \rightarrow 3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O (60\ ^\circ C) \quad (7)$$

Такой приём позволяет после прокаливания магнезии углекислой получать оксид магния высокой чистоты (содержание CaO в его составе не превышает 0,5 %).

Раствор после осаждения магния использовали для получения "тяжёлого солевого раствора" с

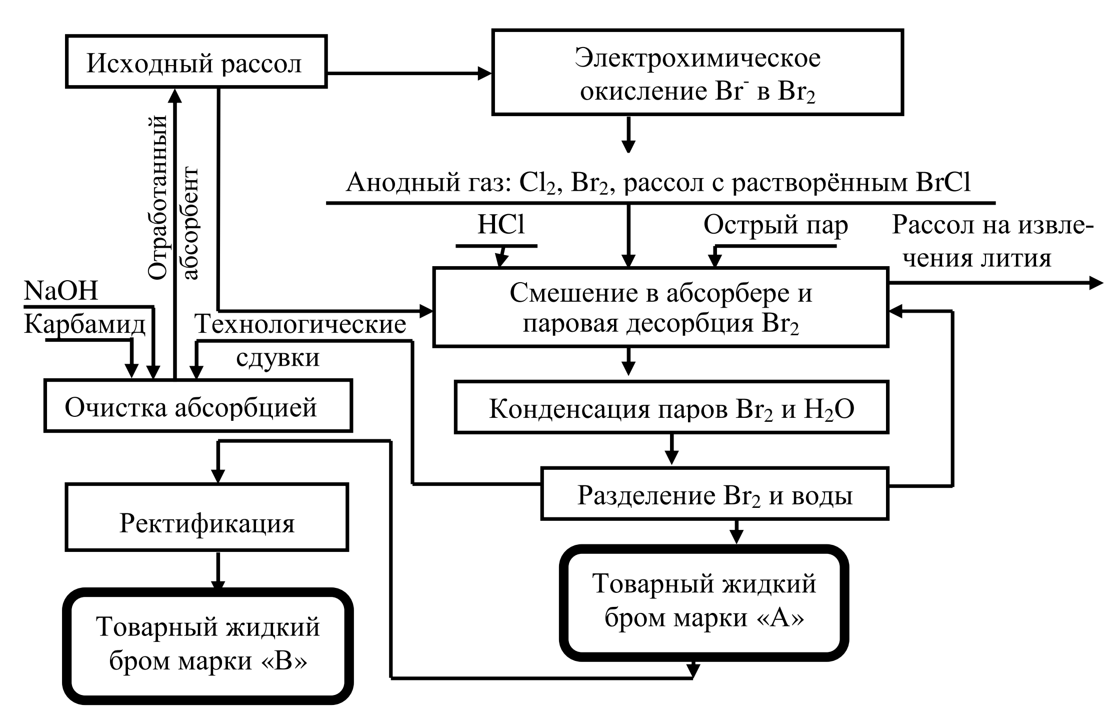


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения брома из рассолов методом паровой десорбции с использованием процесса электрохимического окисления галогенид-ионов

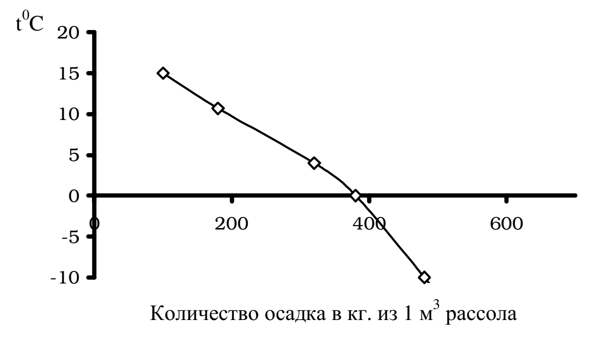


Рис. 3. *Политерма кристаллизации $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ при охлаждении рассола от +15 до –25 °С*

плотностью ρ=1,28 т/м³. С этой целью его укрепляют хлоридом кальция, выпавшим из рассола после подъёма на поверхность, для использования в качестве промывочного раствора, применяемого при бурении на нефть и газ. Хлорид кальция может эффективно использоваться и для борьбы с наледями на дорогах в зимнее время года.

Разработанная технология позволяет получать четыре коммерческих продукта: $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; магнезию углекислую, оксид магния и буровой раствор (рис. 4) [15].

Кроме того, получение оксида магния по технологии [15] и бишофита из того же рассола [16] поз-

Исходный рассол
Охлаждение, кристаллизация
Маточный рассол
Выделение брома
Br_2 на реализацию
Рассол после извлечения Br_2
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
Сорбционное извлечение лития
Раствор LiCl в производство литиевых продуктов
Приготовление буровых растворов
Рассол на извлечение магния (разбавл. в 1,5 раза)
Буровой раствор
Осаждение $Mg(OH)_2$
Сгущение
Фильтрация
Промывка
$Ca(OH)_2$
Гашение
Пром. вода
CaO+MgO
Осветлённый раствор и фильтрат, обогащённые $CaCl_2$
Обжиг при 850-900⁰С
Паста $Mg(OH)_2$
Известняк (доломит)
H_2O
Репульпация в растворе $CaCl_2$
Карбонизация
Фильтрация
CO_2
Репульпация в воде
Карбонизация
Фильтрация
CO_2
$CaCO_3$ на обжиг
Раствор $MgCl_2$
Раствор $Mg(HCO_3)_2$
Упаривание
Кристаллизация
Нагревание
Фильтрация
Сушка
CO_2
Бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$
Прокаливание
MgO

Рис. 4. *Получение магниевых и кальциевых продуктов в составе схемы комплексной переработки в товарные продукты литиеносных высокоминерализованных рассолов рассолов хлоридно-кальциевого типа*

воляет использовать высокоминерализованные рассолы для получения магнезиального вяжущего материала (цемента Сореля).



Рис. 5. *Получение цемента Сореля*

Такой цемент очень важен при получении тампонажных растворов, используемых при бурении на нефть и газ, особенно при прохождении пластов с высокой магнезиальной агрессией.

Особо следует отметить, что предлагаемая схема комплексной переработки литиеносных рассолов Восточной Сибири предусматривает возможность последовательного ввода в эксплуатацию вышеописанных производств в любой очерёдности, определяемой степенью готовности к промышленному освоению той или иной технологии. При этом следует помнить, что при получении магниевых продуктов без предварительного извлечения лития и брома рассол следует разбавлять пресной водой примерно в 1,5...2,0 раза.

Получение товарных концентратов из слабоминерализованных вод

Из нецелевого сырья [1], например, минерализованных вод сеноманского горизонта (Западная Сибирь), а также попутных нефтяных вод Тюменской и Томской областей, имеющих близкий состав к водам сеноманского горизонта, после концентрирования могут быть получены не только товарные концентраты (ТК) – "тяжёлые солевые растворы" [17], но и попутные продукты: соли лития, йод, бром, оксид магния, соли стронция. ТК обогащены солями стронция по отношению к кальцию в большей степени, чем высокоминерализованные рассолы хлоридного кальциево-магниевого типа, у которых соотношение концентраций Ca:Sr составляет 57...150. ТК, выделенный после концентрирования сеноманской воды (Σ солей – 20,4 г/л), имеет следующий состав, г/л: Na – 55,9; Mg – 1,5; Ca – 6,8; Sr – 0,5; Li – 0,035; Br – 0,34; I – 0,17; Cl – 106,5, Σ солей – 173. Из состава ТК следует, что содержания ценных компонентов в них превышают промышленные концентрации: лития – в 3,5; йода – в 1,7; брома – в 2,3; стронция – в 1,7 и магния – в 1,5 раза.

Получение йода и брома из ТК

За счёт разницы значений окислительно-восстановительного потенциала йода и брома по отношению к нормальному водородному потенциалу (+0,536 и +1,065 В, соответственно) получение I_2 и Br_2 может осуществляться последовательно после окисления иодид- и бромид-ионов электролизным хлором (гипохлоритом) и абсорбцией галогенид-ионов раствором NaOH. Выделение I_2 осуществляется по реакциям:

$$3I_2+6NaOH=5NaI+NaIO_3+3H_2O \quad (8)$$

$$5NaI+NaIO_3+6HCl=6NaCl+3I_2+3H_2O \quad (9)$$

Полученную йод-пасту промывают водой и отжимают на прессе.

После перевода бромид-иона в Br_2 десорбцию брома осуществляют воздухом (паром). Выделение брома из бромид-броматной смеси, полученной абсорбцией Br_2 раствором NaOH, осуществляют соляной кислотой по аналогии с реакциями (8) и (9) с последующей отгонкой паром и конденсацией паров брома и воды [3].

Получение карбоната стронция из ТК

Существуют различные способы разделения близких по свойствам Ca^{2+} и Sr^{2+}, таких как ионообменная адсорбция, экстракция, осаждение. Наиболее эффективным способом является метод ионнообменного разделения Sr^{2+} и Ca^{2+} с последующим осаждением $SrCO_3$ из обогащённого стронцием раствора и $CaCO_3$ из раствора, обогащённого кальцием. Известно [18], что для получения солей стронция наиболее благоприятным является соотношение концентраций Ca:Sr≤20. В случае использования сеноманской воды этот показатель составляет 13,6.

Наиболее селективными к ионам стронция ионитами являются сополимеры метакриловой кислоты и дивинилбензола – КБ-4, КБ-4П2. Ионообменный процесс состоит из трёх стадий: концентрирование стронция на катионообменной смоле в Na^+ форме, элюирование стронция путём вытеснения его из катионообменной смолы и регенерация смолы раствором NaCl. Все процессы можно осуществить как в отдельных противоточных колоннах, так и в едином противоточном аппарате [18]. Предлагаемая схема исключает стадии промывки ионита, обычно осложняющие ионообменные процессы. Но, несмотря на видимую простоту технологии, аппаратурное оформление её достаточно сложно. Использование ТК для попутного извлечения стронция целесообразно только в случае получения больших объёмов товарного концентрата.

На рис. 6 представлена схема получения йода, брома, карбонатов кальция и стронция из товарных концентратов после сорбционного извлечения лития.

Заключение

Наряду с широкими возможностями получения литиевых продуктов, высокоминерализованные рассолы являются целевым сырьём для производства брома и бромпродуктов, оксида магния и бишофита, магнезиальных вяжущих материалов и буровых растворов, используемых при бурении на нефть и газ.

На базе бромоносных рассолов Сибирской платформы, содержание брома в которых в десятки раз превышает промышленные кондиции, перспективным проектом является создание крупного промышленного предприятия по получению бро-

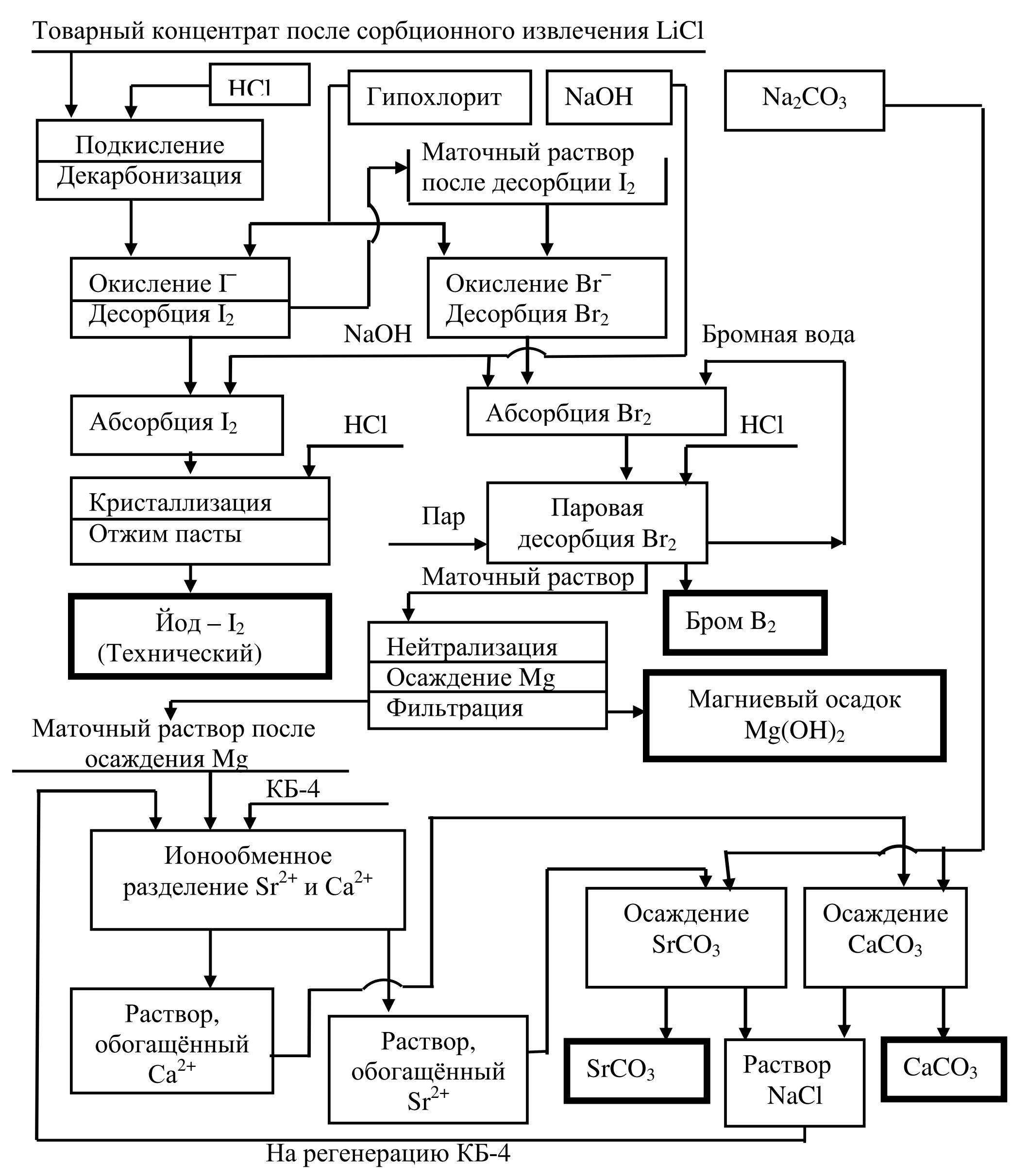


Рис. 6. *Принципиальная схема переработки товарных концентратов с получением йода, брома и карбоната стронция*

ма, бромида лития и бромпродуктов – броморганики, реагентов для вскрытия золотоносных руд и концентратов.

Производство магниевых продуктов из указанных рассолов может обеспечить буровые компании промывочными и тампонажными растворами на основе магнезиальных вяжущих, что особенно важно при прохождении пластов с высокой магнезиальной агрессией.

Получение бишофита и хлорида лития из рассолов, обогащённых хлоридами магния и лития, в перспективе позволит организовать производство по получению металлических магния и лития, а также лёгких сплавов с их использованием, играющих решающую роль в развитии авиационной и космической техники, а также автомобилестроения.

Резервным гидроминеральным сырьём является нецелевое литийсодержащее сырьё – слабоминерализованные воды. После их концентрирования и получения "тяжёлых солевых растворов" можно попутно производить кроме солей лития, соли стронция, йод и бром. Перспективным проектом является получение йода из слабоминерализованных вод. Организация йодного завода позволит исключить импортную зависимость России по йоду.

Т.о. высокоминерализованные рассолы и природные минерализованные воды, обогащённые такими ценными компонентами, как литий, магний, кальций, стронций, бром, йод имеют большие перспективы для их освоения с получением ценных продуктов, применяемых в различных отраслях промышленности России, а также имеющих спрос в близлежащих странах Юго-Восточной Азии (Япония, Китай, Корея).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябцев А.Д. Гидроминеральное сырьё – неисчерпаемый источник лития в XXI веке // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (производство, наука, образование): Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. – Томск, 2004. – С. 126.
2. Остроушко Ю.И., Дегтярёва Л.В. Гидроминеральное сырьё неисчерпаемый источник лития. Аналитический обзор ВНИИатоминформ. – М., 1999. – 64 с.
3. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 299 с.
4. Пат. WO 94/25643. МПК[5] C25F 1/16, 1/22; C25F 5/00. Recovery of bromine and Preparation of Hydrobromous Acid from Bromide Solution. Prior Data 30.04.93. Publ Data. 10.11.94. PCT.
5. Пат. 2171862 РФ. МПК[7] C25B 1/24. Способ извлечения брома из бромсодержащих растворов и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, Е.П. Гущина, П.И. Шинкаренко, Н.П. Коцупало, В.И. Титаренко. Заявлен 25.12.1998. Опубл. 10.08.2001. Бюл. № 22.
6. Рябцев А.Д., Немков Н.М., Серикова Л.А., Коцупало Н.П., Сударев С.В. Получение брома из рассолов Сибирской платформы методом бездиафрагменного электролиза // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Вып. 11. – С. 763–769.
7. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971.
8. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Серикова Л.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Технология совместного получения брома и бромида лития из бромоносных литийсодержащих рассолов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 12. – С. 1943–1947.
9. Пат. 2205796 РФ. МПК[7] C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / Л.Т. Менжерес, Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Е.В. Мамылова. Заявлен 15.04.1998. Опубл. 10.06.2003. Бюл. № 16.
10. Пат. 2157339 РФ. МПК[7] C01D 15/04. Способ получения бромистого лития / А.Д. Рябцев, Л.А. Серикова, Н.П. Коцупало, Л.Т. Менжкрес. Заявлен 15.09.1998. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
11. Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Коцупало Н.П. Высокоминерализованные рассолы – перспективное сырьё для получения брома и бромпродуктов // Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. – № 5. – С. 105–113.
12. Коцупало Н.П., Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д. Выбор комплексной технологии для переработки рассолов хлоридного кальциевого типа // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – Вып. 7. – С. 157–167.
13. Фурман А.А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества. – М.: Химия, 1976. – 416 с.
14. Рябцев А.Д., Коцупало Н.П., Кураков А.А., Менжерес Л.Т., Мамылова Е.В. Высокоминерализованные рассолы – сырьё для получения магниевых продуктов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Вып. 11. – С. 539–546.
15. Пат. 2211803 РФ. МПК[7] C01F 5/06. Способ получения оксида магния из природных рассолов / А.Д. Рябцев, А.Г. Вахромеев, Л.Т. Менжерес, Е.В. Мамылова, Н.П. Коцупало. Заявлен 26.06.2001. Опубл. 10.09.2003. Бюл. № 25.
16. Пат. 2051865 РФ. МПК[5] C01F 5/30. Способ получения бишофита / Н.П. Коцупало, В.Д. Белых. Заявлен 20.08.1992. Опубл. 10.01.1996. Бюл. № 1.
17. Пат. 2157347 РФ. МПК[7] C02F 9/06 (C02F 9/06, 1:469). Способ получения тампонажных рассолов из природных минерализованных вод и установка для его осуществления / А.Д. Рябцев, А.А. Цхай, В.Ф. Маликов, В.И. Титаренко. Заявлен 19.10.1998. Опубл. 10.10.2000. Бюл. № 28.
18. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. – М.: Наука, 1981. – 224 с.

УДК 546.07+546.632.34